

JPS(10)

**METHOD OF MANUFACTURING COMPOSITE MATERIAL HAVING  
PHOTOCATALYTIC COATING FILM****Publication number:** JP2003321782**Publication date:** 2003-11-14**Inventor:** TAWARA TOMOYUKI; NOBUSAWA TATSUYA;  
MURAKAMI HIROHIKO; KOAKUTSU CHIZURU**Applicant:** JFE STEEL KK; ULVAC CORP**Classification:****- international:** *B01J19/08; B01J27/24; B01J35/02; C01G23/00;  
C23C26/00; G03F7/004; C23C8/36; B01J19/08;  
B01J27/24; B01J35/00; C01G23/00; C23C26/00;  
G03F7/004; C23C8/06; (IPC1-7): C23C8/36;  
C23C26/00; B01J19/08; B01J27/24; B01J35/02;  
C01G23/00; G03F7/004***- european:****Application number:** JP20020125242 20020426**Priority number(s):** JP20020125242 20020426**Report a data error here****Abstract of JP2003321782**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method of manufacturing a composite material having a photocatalytic coating film composed of titanium-containing oxynitride expressing photocatalytic activity and/or hydrophilicity by the irradiation with visible ray.

**SOLUTION:** A coating film containing titanium-containing oxide or the precursor material applied on the surface of a base material is brought into contact with a plasma gas formed by plasma-treating ammonia gas, a gaseous mixture of ammonia with hydrogen, a gaseous mixture of ammonia and hydrogen with nitrogen or a gaseous mixture of hydrogen with nitrogen under an atmospheric pressure to reform the coating film into the photocatalytic coating film composed of titanium-containing oxynitride.

**COPYRIGHT:** (C)2004,JPO

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-321782  
(P2003-321782A)

(43) 公開日 平成15年11月14日 (2003. 11. 14)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 2 3 C 26/00		C 2 3 C 26/00	M 2 H 0 2 5
			C 4 G 0 4 7
B 0 1 J 19/08		B 0 1 J 19/08	H 4 G 0 6 9
27/24		27/24	M 4 G 0 7 5
35/02		35/02	J 4 K 0 2 8
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2002-125242(P2002-125242)

(22) 出願日 平成14年4月26日 (2002. 4. 26)

(71) 出願人 000001258

J F E スチール株式会社  
東京都千代田区幸町二丁目2番3号

(71) 出願人 000231464

株式会社アルバック  
神奈川県茅ヶ崎市萩園2500番地

(72) 発明者 田原 知之

千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製  
鉄株式会社技術研究所内

(74) 代理人 100072051

弁理士 杉村 興作

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光触媒被膜を有する複合材料の製造方法

## (57) 【要約】

【課題】 可視光照射により光触媒活性および／または親水性を発現するチタン含有オキシナイトライドからなる光触媒被膜を有する複合材料の製造方法を提供する。

【解決手段】 基材表面を、チタン含有酸化物またはその前駆体物質を含む被膜で被覆した後、アンモニアガス、アンモニアおよび水素の混合ガス、アンモニアと水素および窒素との混合ガス、または水素および窒素の混合ガスを、大気圧下にてプラズマ化し、該プラズマ化ガスを上記被膜に接触させて、上記被膜を、チタン含有オキシナイトライドからなる光触媒被膜に改質する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材表面を、チタン含有酸化物またはその前駆体物質を含む被膜で被覆した後、アンモニアガス、アンモニアおよび水素の混合ガス、アンモニアと水素および窒素との混合ガス、または水素および窒素の混合ガスを、大気圧下にてプラズマ化し、該プラズマ化ガスを上記被膜に接触させて、上記被膜を、チタン含有オキシナイトライドからなる光触媒被膜に改質することを特徴とする光触媒被膜を有する複合材料の製造方法。

【請求項2】 ガスのプラズマ化を、交流電圧の印加で発生させたグロー放電にて行うことを特徴とする請求項1に記載の光触媒被膜を形成した複合材料の製造方法。

【請求項3】 交流電圧の周波数が50Hz～200MHzである請求項1または2に記載の光触媒被膜を有する複合材料の製造方法。

【請求項4】 チタン含有酸化物またはその前駆体物質を含む被膜の平均膜厚が0.01～3 $\mu$ mである請求項1ないし3のいずれかに記載の光触媒被膜を有する複合材料の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、可視光照射により光触媒活性および／または親水性を発現する光触媒被膜を形成した複合材料の製造方法に関するものであり、かかる複合材料は、例えば環境浄化または防食機能を要する内外装材として使用するのに適する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、公害対策や、健康、快適、清潔に対する関心の高まりから、抗菌、消臭、防汚等の機能を持った環境浄化型製品のニーズがあり、光触媒を利用した製品が注目されている。前述の「光触媒」とは、光エネルギーの吸収により、励起電子が酸素を還元して活性酸素種のスーパーオキシドアニオン( $\cdot O_2^-$ )を生成するとともに、正孔が水を酸化して活性酸素種の水酸ラジカル( $\cdot OH$ )を生成することにより、光触媒の表面に接触した有機物などを酸化分解する物質のことである。さらに、光触媒が酸化チタンの場合は、水の接触角で5°以下の超親水性を発現することができる。

【0003】この特性を利用することにより、屋外用途では、都市型汚染の主成分である油分、無機質塵埃、カーボン等に対する耐汚染処理、視認性を確保するための防曇処理、屋内用途では、抗菌、消臭等の衛生処理を行うことができる。

【0004】例えば、特許第2756474号公報には、酸化チタンの光触媒を表面に接合した親水性基材が提案されている。さらに、n型半導体の性質を利用することにより、金属材を電気防食することもできる。

【0005】ここで、活性酸素種の生成反応が起こるのは、光触媒のバンドギャップエネルギーが活性酸素種の生成エネルギー( $1.36\text{eV}$ ( $2.18 \times 10^{-19}\text{J}$ ))より大きいだ

けでは不十分であり、その伝導帯の下端と価電子帯の上端が、活性酸素種を生成する $O_2/O_2^-$ ( $-0.13\text{eV}$ ( $-0.21 \times 10^{-19}\text{J}$ ))準位と $O_2/H_2O$ ( $1.23\text{eV}$ ( $1.97 \times 10^{-19}\text{J}$ ))準位を挟むような位置になければならない。この酸化還元準位は平衡準位であるため、活性酸素種の生成反応を起こさせるには、ある程度の過電圧が必要であり、伝導帯の下端準位を $O_2/O_2^-$ 準位よりも負側に位置させ、価電子帯の上端準位を $O_2/H_2O$ 準位よりも正側に位置させることが望ましい。

【0006】現在、光触媒物質として実用化されているアナターゼ型の酸化チタンは、その伝導帯の下端および価電子帯の上端が $O_2/O_2^-$ 準位と $O_2/H_2O$ 準位とを挟む位置にあるが、価電子帯の上端準位が $O_2/H_2O$ 準位よりも十分深い正側に位置するため、バンドギャップエネルギーが $3.2\text{eV}$ ( $5.13 \times 10^{-19}\text{J}$ )と大きく、可視光の照射では光触媒活性と親水性の性質を発現できず、紫外線の照射でのみ上記性質を発現することができる。

【0007】例えば、光源として太陽光や蛍光灯を使用する場合は、紫外線の分光分布スペクトルはせいぜい3～4%であり、近紫外線の強度は日中の太陽光で1～2 $\text{mW/cm}^2$ 、室内の蛍光灯に至っては1 $\mu\text{W/cm}^2$ 程度にすぎない。よって、光エネルギーの有効利用や、蛍光灯環境下でも十分な機能を発揮させるため、可視光の照射でも光触媒活性と親水性の性質を発現できる光触媒材料を開発することが望まれる。

【0008】可視光の照射により光触媒機能を発現するには、光触媒のバンドギャップエネルギーが可視光を吸収できる約3eV( $4.8 \times 10^{-19}\text{J}$ )以下であることが必要条件となり、様々な方法が提案されている。

【0009】例えば、特開平11-197512号公報には、イオン注入装置を用い、アナターゼ型酸化チタンに、バナジウムやクロムなどの遷移金属をイオン注入したあと、大気中で熱処理することにより、可視光活性が発現することが開示されている。しかしながら、上掲公報記載の方法、装置が高価であり、さらに大面積に適用するのは難しい。

【0010】また、三好正大ら、色材、73(12)、580(2000)には、アナターゼ型酸化チタンに水素プラズマ処理を施して酸素欠損を形成させ、これによって可視光活性が発現することが開示されている。しかしながら、酸素欠損を形成して酸素原子を取り除くと、不安定な結晶構造となりやすく、光触媒作用を長期間にわたって持続させることは難しい。

【0011】さらに、R.Asahi et al., Science, 293, 269(2001)には、アナターゼ型酸化チタンの価電子帯を構成する酸素2p軌道に窒素2p軌道を混成させることにより価電子帯の上端を負側にシフトさせた、RFマグネトロンスパッタ法を用いて作製したチタンオキシナイトライド( $TiO_{2-x}N_x$ )光触媒薄膜が開示されている。上掲文献記載の $TiO_{2-x}N_x$ 光触媒薄膜は、可視光の照射で光触媒活性

と親水性の性質を発現できる光触媒材料であるが、この薄膜は、RFマグネトロンスパッタ法により $\text{TiO}_2$ ターゲットを $\text{N}_2 + \text{Ar}$ ガス雰囲気中で堆積させることによって製造しているため、装置が高価であり、また、薄膜中に含有させる窒素量の制御が難しく、さらに、多成分元素を任意の組成に制御することは難しい等の問題があった。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記のような従来技術に鑑みて、可視光照射により光触媒活性および／または親水性を発現するチタンオキシナイトライドからなる光触媒被膜を有利に形成した複合材料の製造方法を提供することにある、かかる複合材料は、例えば環境浄化または防食機能を要する内外装材として使用するのに適する。

【0013】

【課題を解決するための手段】発明者らは、二酸化チタンまたはチタン複合酸化物を含むチタン含有酸化物の酸素サイトを窒素元素で置換したチタン含有オキシナイトライドが、可視光照射で光触媒活性および／または親水性を発現し、さらに耐摩耗性、耐食性が向上することに着目し、チタン含有オキシナイトライドの光触媒薄膜を有利に製造できる方法を開発するための検討を行ったところ、基材表面に形成する被膜をチタン含有酸化物またはその前駆体物質とし、この被膜を、大気圧下でプラズマ化した窒化処理用ガスと接触させることによって、チタン含有オキシナイトライドの光触媒被膜を有する複合材料を、非加熱かつ短時間に作製できることを見出し、本発明を完成するに至った。とりわけ、大気圧下での処理であるため、在来プラズマによる窒化処理は減圧下で行わなければならない、バッチ式を余儀なくされていたのに対し、連続した処理が実現できる点、極めて有意義であることが判明した。

【0014】すなわち、本発明の要旨は、以下のとおりである。

(1) 基材表面を、チタン含有酸化物またはその前駆体物質を含む被膜で被覆した後、アンモニアガス、アンモニアおよび水素の混合ガス、アンモニアと水素および窒素との混合ガス、または水素および窒素の混合ガスを、大気圧下にてプラズマ化し、該プラズマ化ガスを上記被膜に接触させて、上記被膜を、チタン含有オキシナイトライドからなる光触媒被膜に改質することを特徴とする光触媒被膜を有する複合材料の製造方法。

【0015】(2) ガスのプラズマ化を、交流電圧の印加で発生させたグロー放電にて行うことを特徴とする上記(1)に記載の光触媒被膜を形成した複合材料の製造方法。

【0016】(3) 交流電圧の周波数が50Hz～200MHzである上記(1)または(2)に記載の光触媒被膜を有する複合材料の製造方法。

【0017】(4) チタン含有酸化物またはその前駆体

物質を含む被膜の平均膜厚が0.01～3 $\mu\text{m}$ である上記

(1)ないし(3)のいずれかに記載の光触媒被膜を有する複合材料の製造方法。

【0018】

【発明の実施の形態】以下に、本発明をさらに詳細に説明する。現在、実用化されている光触媒のアナターゼ型酸化チタンは、可視光の照射では光触媒活性を発現することができず、紫外線の照射でのみ光触媒活性を発現することができる。これは、酸素の2p軌道で構成される酸化物の価電子帯の上端準位が、水の酸化準位 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ よりもかなり正側の深い位置にあることにより、バンドギャップエネルギーが大きくなることが原因である。

【0019】そこで、可視光照射により光触媒活性を発現させる方法として、酸化物の光触媒に窒素元素をドーブしたオキシナイトライドが注目されている。酸化物の酸素サイトに窒素元素をドーブすると、酸素の $\text{O}_{2p}$ よりもエネルギー準位の高い $\text{N}_{2p}$ も価電子帯の構成に利用されるようになり、その結果、価電子帯の上端準位が負側にシフトしてバンドギャップが狭まる結果、可視光が吸収できるようになるものと考えられている。

【0020】オキシナイトライドの光触媒は、アナターゼ型の $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ や、チタン、ニオブ、タンタルのペロブスカイトまたは層状ペロブスカイト物質、例えば、 $\text{LaTaON}_2$ 、 $\text{CaTaON}_2$ 、 $\text{SrTaON}_2$ 、 $\text{BaTaON}_2$ 、 $\text{LaTiO}_2\text{N}$ 、 $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3-x}\text{N}_x$ 、 $\text{CaNbON}_2$ 、 $\text{SrNbON}_2$ 、 $\text{BaNbON}_2$ 、 $\text{LiLaTaNO}_6$ などが知られているが、実用的には、コスト、安全性、安定性などの点から、光触媒物質はチタンベースのチタン含有オキシナイトライドであることが好ましい。なお、ここでいう「チタンベースのチタン含有オキシナイトライド」とは、伝導帯を形成する遷移金属元素中に占めるチタン元素の割合が50atom%以上である化合物のことを指す。

【0021】本発明の方法によって製造した光触媒複合材料は、チタン含有オキシナイトライドの光触媒を基材に被覆するため、可視光照射により光触媒活性および／または親水性を発現し、さらに結晶構造に窒素元素がドーブされるため、耐摩耗性および耐食性に優れている。

【0022】また、チタン含有オキシナイトライド光触媒被膜が超親水性を発現するには、該光触媒被膜中にアナターゼ型、ルチル型、ブルックライト型などの結晶構造が含まれることが好ましい。ペロブスカイト型などの複合酸化物は、メカニズムは不明だが、水に対する接触角が通常10～20°程度にしかない。さらに親水性を長期間にわたって持続させるには、シリカまたはシリコンオキシナイトライドを光触媒被膜の固相分に対して10～80質量%混合するのが好ましく、より好ましくは20～50質量%混合する。

【0023】次に、上記した光触媒被膜を有する複合材料の製造方法について、詳しく説明する。本発明において複合材料の基材としては、セラミックス、タイル、コ

ンクリート、ガラス、煉瓦などの無機材料、アルミニウム、ステンレス鋼、めっき鋼板、化成処理鋼板、塗装鋼板などの金属材料、アクリル、ポリカーボネートなどの樹脂、木材などの有機材料が挙げられるが、これらに特に限定されない。

【0024】基材の形状としては、例えば、ブロック、板（シート）、フィルム、構造材等が挙げられるが、これらに特に限定されない。加えて、基材の大きさや厚さも特に限定されない。

【0025】また、チタン含有オキシナイトライド光触媒被膜の酸化分解作用から基材を保護することが必要な場合は、これらの間にバリア層を設けることが好ましい。このバリア層としては、基材の酸化保護の他に、熱線反射、電波反射、導電性などの機能性を付与することもでき、例えば、シリコン系樹脂、シリカ、アルミナ、ジルコニア、ITO、窒化チタン、炭化珪素などが挙げられるが、これらに特に限定されない。

【0026】本発明では、上記した基材を、チタン含有酸化物またはその前駆体物質を含む被膜で被覆した後、アンモニアガス、アンモニアおよび水素の混合ガス、アンモニアと水素および窒素との混合ガス、または水素および窒素の混合ガスを、大気圧下にてプラズマ化し、該プラズマ化ガスを上記被膜に接触させることを特徴とする。

【0027】まず、チタン含有酸化物またはその前駆体物質を含む被膜の基材への被覆方法としては、化学気相蒸着法、反応性蒸着法、反応性スパッタ法などの気相法や、ゾルゲル法などの液相法等が挙げられるが、これらに特に限定されない。

【0028】気相法、例えば蒸着法による上記被膜の形成方法の一例を挙げておくと、基材を設置したチャンバー内を  $1 \times 10^{-3}$  Pa まで減圧した後、酸素分圧を  $1 \sim 9 \times 10^{-2}$  Pa に調整し、蒸発源のTiOに電子ビームを照射することにより、 $100 \sim 400^\circ\text{C}$  に加熱した基材上にアナターゼ型酸化チタン被膜を形成すればよい。このとき、酸化が十分でない場合は、さらに大気中で  $400 \sim 600^\circ\text{C}$  で10～60分間の熱処理を施してもよい。

【0029】液相法、例えばゾルゲル法による上記被膜の形成方法の一例を挙げる。アルコール溶媒中でチタンアルコキシド1 molに対しアセチルアセトン、ジエチレングリコール、アセト酢酸エチルなどのキレート剤を1～2 mol混合し、続いて酸触媒として酢酸、酢酸などのカルボン酸、硼酸、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸などの無機酸を0.01～0.1 mol添加した後、1～4 molの水を徐々に添加して得られる部分加水分解溶液をコーティング溶液としたり、他元素を配合する場合は、該部分加水分解溶液に他元素のアルコキシドに上記キレート剤を混合したアルコール溶液、またはオキシ塩化塩、オキシ硝酸塩、オキシリン酸塩、オキシ酢酸塩、硝酸塩、アンモニウム塩、塩化物などの無機塩や、酢酸塩、蓚酸塩などの有機

酸塩のアルコール溶液を所定比で混合して調整したコーティング溶液を、基材に塗布することにより上記被膜を形成すればよい。

【0030】他の方法としては、アナターゼやブルックイトなどの水性の結晶性酸化チタンゾル、ペルオキシチタン酸やオルソチタン酸などのアモルファス酸化チタン水溶液、またはこれらの混合水溶液に、上記の無機塩または有機塩の水溶液を所定比で混合してコーティング溶液とする。このとき、上記の無機塩または有機塩の水溶液の添加によりコーティング溶液がゲル化する場合は、上記酸化チタン水溶液に予め乳酸、リンゴ酸、クエン酸などのヒドロキシカルボン酸を添加してチタン錯体を形成させておくことができ。また、上記酸化チタン水溶液を合成するときに、出発原料の中に予め上記の無機塩または有機塩を配合してもよい。該コーティング溶液は、同様にして基材に塗布することにより上記被膜を形成すればよい。基材への被膜の形成方法は、該ゾル溶液を酸化物換算で固形分が0.1～10質量%、好ましくは0.5～5質量%に調整し、通常スプレー、ディップ、刷毛などにより基材に塗布して乾燥膜を形成させる。

【0031】なお、上記した被膜の厚みは、特に限定する必要はないが、平均膜厚を0.01～3  $\mu\text{m}$  の範囲とすることが好ましい。すなわち、被膜の平均膜厚が0.01  $\mu\text{m}$  未満では、均一な被膜を形成し難く、さらに光の吸収効率が低くなることから、光触媒機能を有効に発現するために0.01  $\mu\text{m}$  以上とすることが好ましい。一方、チタン含有オキシナイトライドに改質されるのは、主に表面から3  $\mu\text{m}$  程度までの範囲であるため、被膜の厚みは3  $\mu\text{m}$  で十分である。

【0032】次いで、チタン含有酸化物またはその前駆体物質を含む被膜に窒化処理を施す。この窒化処理は、アンモニアガス、アンモニアおよび水素の混合ガス、アンモニアと水素および窒素との混合ガス、または水素および窒素の混合ガス（以下、窒化処理ガスという）を、特に減圧することのない大気圧下において、例えばグロー放電またはコロナ放電によりプラズマ化し、該プラズマ化した混合ガスを被膜に接触させて行う。

【0033】ここで、窒化処理ガスのプラズマ化は、低い交流電圧の印加で発生させたグロー放電によって行うことが好ましい。すなわち、大気圧下において、低電圧で安定したプラズマを発生させるには、例えば一對の電極の少なくとも一方の電極表面に誘電体層を設け、この電極間に窒化処理ガスを供給しながら、交流電圧を印加して電極間にパルス電界を形成する、手法が有利である。

【0034】グロー放電に印加する交流電圧は、電圧：1 kV～50 kVおよび周波数：50 Hz～200 MHzとすることが好ましい。なぜなら、電圧が1 kV未満では、グロー放電を安定して発生させることが難しく、一方50 kVをこえる

と、プラズマ速度が上昇して電極温度が上昇し、グロー放電が不安定になる、おそれがある。また、周波数が50 Hz未満ではプラズマ密度が低く不安定な状態になり、一方200MHzをこえると、プラズマ温度が上昇して電極温度が上昇し、グロー放電が不安定になる、おそれがある。より好ましくは、電圧：5kV～20 kVおよび周波数：1 kHz～100MHzとするとよい。

【0035】さらに、グロー放電を発生させるに当り、一对の電極の少なくとも一方の電極の表面に設ける誘電体層について、その誘電率を2～2000の範囲とすることが好ましい。すなわち、誘電率が2未満または2000をこえると、プラズマ温度が上昇して電極温度が上昇し、グロー放電が不安定になる、おそれがある。より好ましくは、誘電率を5～1000とする。

【0036】また、誘電体層の膜厚は、0.1～3mmとすることが好ましい。すなわち、誘電体層の膜厚が0.1mm未満では、耐電圧が低下して絶縁破壊が発生しやすくなり、一方3mmをこえると、印加電圧が過大になりプラズマ温度が上昇して電極温度が上昇し、グロー放電が不安定になる、おそれがある。より好ましくは、0.2～2mmとする。

【0037】なお、誘電体層の材質は特に限定されないが、例えばマグネシア、チタニア、アルミナ、ジルコニア、およびこれらの2種以上の混合物のいずれかを適用することができる。さらに、電極の形状もグロー放電の安定化に影響するため、電極間の側の表面を曲面とすることが有利であり、その曲率半径を0.5～30mm、より好ましくは1～20mmとするとよい。

【0038】一方、窒化処理ガスとしては、アンモニアガス、アンモニアおよび水素の混合ガス、アンモニアと水素および窒素との混合ガス、または水素および窒素の混合ガスを用い、その混合比は任意でよい。また、希釈が必要なときは、ヘリウム、ネオンおよびアルゴンなどの不活性ガスを適宜に混合してもよい。

【0039】また、チタン含有酸化物またはその前駆体物質を含む被膜に、プラズマ化した窒化処理ガスを接触させるには、このプラズマ化した窒化処理ガスを被膜に向けて噴射したり、グロー放電を発生させている電極間に被膜付き基材を通過させることにより達成できるが、特にこれらの手法に限定されない。

【0040】

【実施例】次に、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

(実施例1) アナターゼ型酸化チタンゾルとペルオキシチタン酸を質量比で7：3に混合したコーティング溶液(1.7質量%)を、チタン釉が被覆された白色ホーロー材(基材)にスプレー塗布し、乾燥後500℃で10分間仮焼成し、平均膜厚0.2μmの被膜を形成した複合材料を作製した。次いで、該被膜を形成した複合材料に、窒化

処理ガスとしてアンモニアとアルゴンとの混合ガス(体積比 $\text{NH}_3$ ：Ar=1：1)を大気圧下でプラズマ化したガスを、30秒間噴射することによって、上記被膜をチタンオキシナイトライドからなる光触媒被膜に改質した。このとき、光触媒被膜はアナターゼ型であり、その平均膜厚は0.2μmであった。光触媒被膜の特性を下記する方法で測定し、評価した。それらの評価結果を表1に示す。

【0041】なお、窒化処理ガスのプラズマ化は、プラズマ発生装置として、誘電体のアルミナを300μmで被覆した、曲率半径が10mmのステンレス鋼電極の対を1mm離して配置し、印加電圧：10kVおよび周波数：50MHzの条件でグロー放電を発生させ、その電極間に窒化処理ガスを導くことを行なった。

【0042】(実施例2) 窒化処理ガスとして、アンモニアガスを用いた以外は、実施例1と同じ方法にて、平均膜厚0.2μmの被膜をチタンオキシナイトライドからなる光触媒被膜に改質した。光触媒被膜の特性の評価結果を表1に示す。

【0043】(実施例3) 窒化処理する雰囲気ガスとして、窒素と水素の混合ガス(体積比 $\text{N}_2$ ： $\text{H}_2$ =5：1)を用いたこと以外は、実施例1と同じ方法にて、平均膜厚0.2μmの被膜をチタンオキシナイトライドからなる光触媒被膜に改質した。光触媒被膜の特性の評価結果を表1に示す。

【0044】(実施例4) 窒化処理する雰囲気ガスとして、アンモニアと水素の混合ガス(体積比 $\text{NH}_3$ ： $\text{H}_2$ =5：1)を用いたこと以外は、実施例1と同じ方法にて、平均膜厚0.2μmの被膜をチタンオキシナイトライドからなる光触媒被膜に改質した。光触媒被膜の特性の評価結果を表1に示す。

【0045】(実施例5) 窒化処理する雰囲気ガスとして、アンモニアと窒素と水素の混合ガス(体積比 $\text{NH}_3$ ： $\text{N}_2$ ： $\text{H}_2$ =5：5：1)を用いたこと以外は、実施例1と同じ方法にて、平均膜厚0.2μmの被膜をチタンオキシナイトライドからなる光触媒被膜に改質した。光触媒被膜の特性の評価結果を表1に示す。

【0046】(比較例1) 窒化処理する雰囲気ガスとして、窒素ガス単独としたこと以外は、実施例1と同じ方法にて、平均膜厚0.2μmの被膜をチタンオキシナイトライドからなる光触媒被膜に改質した。光触媒被膜の特性の評価結果を表1に示す。

【0047】(比較例2) 窒化処理する雰囲気ガスとして、水素とアルゴンとの混合ガス(Ar： $\text{H}_2$ としたこと)以外は、実施例1と同じ方法にて、平均膜厚0.2μmの被膜をチタンオキシナイトライドからなる光触媒被膜に改質した。光触媒被膜の特性の評価結果を表1に示す。

【0048】(試験方法)

【抗菌試験】抗菌製品技術協議会の抗菌製品の抗菌力評価試験法に記載された光照射フィルム密着法に準じて抗

菌力を評価した。5cm×5cmサイズの供試材上に、菌濃度 $1.5 \times 10^6$ 個/mlの菌液を0.1ml接種したあと、ポリエチレンフィルムを被せて密着させ、これを透明シャーレ内にセットして、温度25℃、相対湿度90%以上の条件下で蓋をし、白色蛍光灯で1000ルクスの可視光を4時間または8時間照射し、あるいは、暗所にて4時間または8時間放置した。その後、生理食塩水で供試材から生菌を洗い出し、NA培地にて35℃、24時間培養し、生菌数を測定した。抗菌力は生菌数が供試材1枚当たり10個未満を合格とした。菌は黄色葡萄球菌IFO 12732を使用し、白色蛍光灯は、紫外線カットフィルム（株）キング製作所社製で商品名「ObicC」を装着して紫外線強度を $0.1 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 以下（紫外線強度は365nm紫外線センサーで測定）とした。

【0049】〔接触角〕供試材に、マイクロシリンジを

使用してイオン交換水を20μリットル滴下し、供試材上の水滴を画像処理式接触角計（協和界面科学（株）製、CA-X）を用いて、水の接触角を3点法にて測定した。なお、接触角の測定は、可視光照射前の初期状態、上記白色蛍光灯を用いて1000ルクスの可視光を8時間照射した後の状態、および暗所にて24時間放置した後の状態で同様に行った。

【0050】また、供試材表面について、X線光電子分光分析を行った。すなわち、供試材表面に特性X線を照射し、放出された光電子の運動エネルギーから結合エネルギーを算出したところ、本発明による供試材は、いずれも図1に示すように、TiN結合（結合エネルギー≒396eV）の存在が確認された。

【0051】

【表1】

	Ti-N ピーク	抗菌試験(個/枚)				接触角 $\theta(^{\circ})$		
		暗所		1000ルクス		初期	1000ルクス 8時間後	暗所 24時間後
		4時間	8時間	4時間	8時間			
実施例1	○	$4.0 \times 10^4$	$5.2 \times 10^4$	$1.2 \times 10$	<10	35.2	8.0	12.2
実施例2	○	$5.5 \times 10^4$	$5.2 \times 10^4$	<10	<10	28.2	6.5	5.1
実施例3	○	$4.8 \times 10^4$	$4.0 \times 10^4$	$2.0 \times 10^2$	<10	30.5	10.4	25.8
実施例4	○	$4.8 \times 10^4$	$4.5 \times 10^4$	<10	<10	29.5	6.0	9.2
実施例5	○	$5.0 \times 10^4$	$4.8 \times 10^4$	$1.2 \times 10$	<10	28.0	8.5	15.1
比較例1	×	$8.3 \times 10^4$	$7.2 \times 10^4$	$4.1 \times 10^4$	$3.3 \times 10^4$	39.8	38.8	39.5
比較例2	×	$6.8 \times 10^4$	$6.2 \times 10^4$	$3.2 \times 10^4$	$2.9 \times 10^4$	33.8	24.1	33.9

\* 供試材1枚当りの生菌数

【0052】表1に示す結果から、実施例はいずれも、8時間の可視光の照射によって、優れた抗菌力および親水性が得られることがわかる。一方、比較例1では、被膜の窒化が成されず、可視光を照射しても抗菌力および親水性が発現しない。比較例2では、水素プラズマにより換言されるため、若干の可視光応答が見られる。

【0053】

【発明の効果】本発明によれば、紫外線照射では勿論のこと、可視光照射によっても、光触媒活性および/または親水性を発現するチタン含有オキシナイトライドからなる光触媒被膜を有する複合材料の製造方法の提供が可能になった。この製造方法を用いれば、光触媒被膜を、

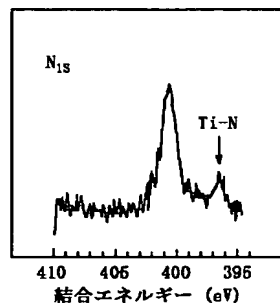
基材を加熱することなしに連続処理によって形成することができる。さらに、本発明の製造方法によって得られた複合部材は、例えば環境浄化または防食機能を要する内装材、側壁材などの景観材、外壁材などに使用することができる。

【0054】尚、上記複合材料を構成するチタン含有オキシナイトライドからなる光触媒被膜は、酸化チタン等の単独酸化物からなる光触媒被膜に比べて、耐摩耗性および耐食性についても優れており、被膜密着性も良好である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 X線光電子分光分析の結果を示す図である。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	キーワード (参考)
C 0 1 G 23/00		C 0 1 G 23/00	Z 4 K 0 4 4
G 0 3 F 7/004	5 2 1	G 0 3 F 7/004	5 2 1
// C 2 3 C 8/36		C 2 3 C 8/36	

(72)発明者 信澤 達也  
 千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製  
 鉄株式会社技術研究所内

(72)発明者 村上 裕彦  
 茨城県つくば市東光台5-9-7 株式会  
 社アルバック筑波超材料研究所内

(72)発明者 小畑 千鶴  
 茨城県つくば市東光台5-9-7 株式会  
 社アルバック筑波超材料研究所内

Fターム(参考) 2H025 AB03 BH03  
 4G047 CA01 CB04 CC03 CD02  
 4G069 AA03 AA08 BA48A BB04A  
 BB04B BB11A BB11B BC50A  
 BC50B DA06 EA08 ED02  
 FB24  
 4G075 AA24 BA05 BC01 BD14 BD26  
 CA16 CA25 CA47 CA62 DA18  
 EB33 EC21 EE01 EE12 FB02  
 FB04 FB05 FB06 FB11 FB12  
 FC09 FC11 FC15  
 4K028 BA02 BA11 BA22  
 4K044 AA01 AA13 BA12 BA18 BB01  
 BC02 CA13 CA41 CA53 CA62